

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-51573

(43)公開日 平成7年(1995)2月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B01J 27/198		Z 9342-4G		
C07C 57/05		9356-4H		
C07D307/60		B		
// C07B 61/00	300			

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全13頁)

(21)出願番号	特願平6-26254	(71)出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日	平成6年(1994)1月28日	(72)発明者	波多野 正克 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
(31)優先権主張番号	特願平5-34348	(72)発明者	村山 正義 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
(32)優先日	平5(1993)1月29日	(72)発明者	志摩 賢二 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三 菱化成株式会社総合研究所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】バナジウムーリン酸化物含有触媒前駆体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 (a) 有機溶媒中に、5価のバナジウム化合物を4価の原子価状態に還元できる還元剤の存在下、5価のバナジウム化合物としてのバナジウムアルコキシドと、リン化合物を導入し、(b) リン化合物の添加前又は後にバナジウムアルコキシドの少なくとも一部を加水分解し、(c) リン化合物の存在下、工程(b)で得られたバナジウム含有液媒体を加熱することにより、バナジウムの少なくとも一部を4価の原子価状態に還元する、ことを特徴とするバナジウムーリン酸化物含有触媒前駆体の製造方法。

【効果】 良好な成績を与える触媒の形状の設計が可能となり、工業的に有利な触媒製造プロセスが実現可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 有機溶媒中に、5価のバナジウム化合物を4価の原子価状態に還元できる還元剤の存在下、5価のバナジウム化合物としてのバナジウムアルコキシドと、リン化合物を導入し、(b) リン化合物の添加前又は後にバナジウムアルコキシドの少なくとも一部を加水分解し、(c) リン化合物の存在下、工程(b)で得られたバナジウム含有液媒体を加熱することにより、バナジウムの少なくとも一部を4価の原子価状態に還元する、ことを特徴とするバナジウム-リン酸化物含有触媒前駆体の製造方法。

【請求項2】 有機溶媒中に、5価のバナジウム化合物の少なくとも50%以上をバナジウムアルコキシドに変換したものを導入する請求項1の製造方法。

【請求項3】 バナジウムアルコキシドが、炭素数1～5のアルコールと五酸化バナジウムとの脱水縮合反応物である請求項1～2のいずれかに記載の製造方法。

【請求項4】 バナジウムアルコキシドとリン化合物の割合が、リン/バナジウムの原子比として1.0～1.5である請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】 有機溶媒がアルコール類である請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】 バナジウムアルコキシドの少なくとも一部を加水分解した後に、リン化合物と反応させる請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項7】 バナジウムアルコキシドの加水分解を酸または塩基存在下で行う請求項6の製造方法。

【請求項8】 有機溶媒中で、5価のバナジウム化合物を4価の原子価の状態に還元できる還元剤の存在下、5価のバナジウム化合物としてのバナジウムアルコキシドと、リン化合物を導入した後、バナジウムアルコキシドの少なくとも一部を加水分解する請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項9】 触媒前駆体が、助触媒金属成分として、クロム、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛、ルテニウム及びジルコニウムからなる群より選ばれる一種又は二種以上を含有する請求項1～8のいずれかに記載の製造方法。

【請求項10】 炭素数4以上の炭化水素の気相酸化による無水マレイン酸の製造用の触媒前駆体である請求項1～9のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、バナジウム-リン酸化物触媒前駆体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 バナジウム-リン酸化物は、例えば、炭素数4以上の炭化水素の気相接触酸化反応による無水マレイン酸製造等、炭化水素またはカルボン酸の部分酸化に有効な触媒成分であることは古くから広く知られてい

る。特に、低反応性であるn-ブタンからの無水マレイン酸の製造の場合には、ピロリン酸ジバナジル〔(VO)₂P₂O₇〕と呼ばれる化合物が触媒活性成分として用いられている(E. Bordes, P. Courtine, J. Catal., 57, 236-252, (1979))。

【0003】 この触媒の調製方法は、通常、その前駆体(プレカーサー)であるリン酸水素バナジル・1/2水塩(VOHPO₄・1/2H₂O)を焼成する方法が一般的であり、該前駆体を加熱、焼成することにより、その構造を保持しながらピロリン酸ジバナジルに転移させることができることが知られている。かかるバナジウム-リン酸化物触媒前駆体、すなわち、リン酸水素バナジル・1/2水塩の製造方法としては、五酸化バナジウムを塩酸水溶液に溶解させリン酸を加えた後に濃縮する方法、五酸化バナジウムをリン酸の共存下、有機溶媒中で還流する方法等が知られている。これらの製造方法に関しては数多くの総説が書かれており、例えば、Hodnett et al., Catalysis Review, 27, 373, (1985)、Hutchings et al., Applied Catalysis, 72, 1, (1991)等、学問的にも関心が持たれている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の方法で得られる触媒前駆体の多くは粒径が大きく、例えば、流動床用触媒として用いる場合にはミクロンオーダーのサイズにまで粉碎する工程が必要とされる(例えば、特公平3-63429号公報参照)。また、このような粉碎処理を行わないで得られる触媒は、反応特性や物理的強度の面等で粉碎処理を行った触媒より劣っていることが報告されている(例えば、特公平3-57818号公報参照)。

【0005】

【課題を解決するための手段】 触媒前駆体の形成時から触媒の形状、結晶サイズなどを制御することができれば粉碎工程は不要となり、触媒製造プロセスの簡略化を図ることが可能になる。そこで、本発明者等は、バナジウム-リン酸化物触媒前駆体の形状設計を可能にする方法を開発することを目的として鋭意検討した結果、触媒前駆体の生成工程を適切に規制することによって、触媒前駆体の形態、大きさ等が十分に制御できることを見出し、本発明に到達した。

【0006】 即ち、本発明の要旨は、(a) 有機溶媒中で、5価のバナジウム化合物を4価の原子価状態に還元できる還元剤の存在下、5価のバナジウム化合物としてのバナジウムアルコキシドと、リン化合物を導入し、(b) リン化合物の添加前又は後にバナジウムアルコキシドの少なくとも一部を加水分解し、(c) リン化合物の存在下、工程(b)で得られたバナジウム含有液媒体

を加熱することにより、バナジウムの少なくとも一部を 4 価の原子価状態に還元する、ことを特徴とするバナジウム-リン酸化合物含有触媒前駆体の製造方法に存する。

【0007】以下、本発明につき詳細に説明する。本発明の触媒前駆体の原料として使用する 5 価のバナジウム化合物は、バナジウムアルコキシドである。このバナジウムアルコキシドは、通常、①アルコールと五酸化バナジウムとの脱水縮合反応、②バナジウムアルコキシドとアルコール間の配位子交換反応、③ VOCl_3 のような三ハロゲンバナジルとアルコールの脱ハロゲン化反応、な

どにより合成されるが、好ましくは①の方法であり、最も一般的には、炭素数 1~5 のアルコールと五酸化バナジウムとの脱水縮合反応により得られる化合物である。具体的なバナジウムアルコキシドとしては、バナジウムメトキシド、バナジウムエトキシド、バナジウム- n -プロポキシド、バナジウム- n -ブトキシド、バナジウム- i -ブトキシド等が挙げられる。

【0008】バナジウムアルコキシドは、通常、合成品をそのまま使用すればよいが、上記のようなアルコールとバナジウム化合物との脱水縮合反応後、同じ反応器中において、そのまま本発明の触媒前駆体の製造に供してもよい。この場合、原料バナジウム化合物を完全にアルコキシドに変換しておく必要はないが、通常、原料バナジウム化合物の少なくとも 50% 以上、好ましくは 70% 以上、更に好ましくは 80% 以上をアルコキシドに変換しておくことが望ましい。

【0009】本発明で用いるリン化合物としては、例えばオルトリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、五酸化リン、リン酸モノアンモニウム、リン酸ジアンモニウム、リン酸トリアンモニウム等の 5 価のリン化合物が挙げ

られる。この内、好ましくはオルトリン酸であるが、オルトリン酸としては、市販の 85% リン酸でもよいし、また、オルトリン酸とともにピロリン酸、メタリン酸を含む混合リン酸、あるいは無水リン酸を用いてもよい。

【0010】以上の原料バナジウムアルコキシドとリン化合物使用割合は、リン/バナジウムの原子比として、通常 1.0~1.5、好ましくは 1.1~1.3 である。本発明で用いる有機溶媒は、アルコール類、カルボン酸類、エーテル類、エステル類等の有機化合物の中から適宜選択することができるが、還元性の有機化合物を使用した場合は、該有機化合物が反応系において溶媒と還元剤を兼ねることになるので好ましい。かかる有機化合物としては、酸化を受けやすい官能基を有するもの、あるいは、加熱・反応中に酸化を受けやすい官能基の生成するものが挙げられ、典型的にはアルコール性水酸基を有する化合物が好適である。このような化合物の中では、炭素数が 3~6 程度の脂肪族アルコールが特に好ましく、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、2-メチルプロパノール等が挙げられる。

【0011】また、有機溶媒中にて、別にヒドラジンや

シュウ酸等の還元剤を添加して還元することも可能である。また、有機溶媒自身が還元力を有する場合でも、さらに強い還元力をもつベンジルアルコールなどの不飽和アルコールや、その他の還元剤添加してもよい。本発明では、一般に反応系の還元力を強めると、より小粒径の鱗片状の触媒前駆体を得られやすい。かかる還元力の強い反応系を形成する方法としては、有機溶媒として、炭素数が 3~6 の脂肪族アルコールとベンジルアルコールの混合液を用いる方法が好ましい一例である。なお、本発明においては、バナジウムアルコキシドの加水分解工程があるために溶媒は実質的に無水である必要はない。以上の有機溶媒は、原料のバナジウムアルコキシドとリン化合物の総量に対して、通常 1~30 重量倍量、好ましくは 2~15 重量倍量使用する。

【0012】本発明においては、以上のような原料化合物を使用し、有機溶媒中で、5 価のバナジウム化合物を 4 価の原子価状態に還元できる還元剤の存在下、5 価のバナジウム化合物としてのバナジウムアルコキシドと、リン化合物を導入し、リン化合物の添加前又は後にバナジウムアルコキシドの少なくとも一部を加水分解することを特徴とする。

【0013】第一に、バナジウムアルコキシドの少なくとも一部を加水分解した後にリン化合物と反応させる態様について以下に説明する。バナジウムアルコキシドの加水分解方法は、通常、バナジウムアルコキシドの有機溶媒溶液に、加水分解に必要な量の水を加えて常温から溶液の還流温度までの温度範囲、通常 0~150℃、好ましくは 20~100℃ の範囲で行う。加水分解のために添加する水の量は、バナジウムアルコキシド 1 モルに対し、通常 0.5~20 モル、好ましくは 1~5 モルである。なお、バナジウムアルコキシドの有機溶媒は、通常、触媒前駆体の反応に用いる全量を使用してもよいし、一部であってもよい。また、加水分解後に還元力の強い溶媒を追加する方法も好適に実施される。

【0014】さらに、本発明においては、加水分解の際、酸又は塩基を加えることにより、最終的に得られる触媒前駆体の形状を制御することが可能である。すなわち、塩基を加えると三次元的に発達した大きい粒径の触媒前駆物体が得られやすく、逆に酸を加えると小さい粒径の触媒前駆体を得られやすい。加水分解時の pH は、所望する触媒前駆体の形状にもよるが、pH が通常 0~12、特に 1~10 の範囲である。

【0015】以上の加水分解の反応は、バナジウムアルコキシドに水を添加した時点から速やかに進行し、比較的、単時間で実質的に反応が完結していると考えられるが、水を添加後、しばらくの間反応物をそのまま放置して熟成させてもよく、熟成時間は、通常 0.1~10 時間、好ましくは 0.2~1 時間である。以上の加水分解の後、リン化合物を添加し、また、場合によっては有機溶媒あるいは還元剤を追加し、得られたスラリー状の溶

液を反応させ、バナジウムーリン酸化物触媒前駆体を形成させる。この場合、通常、上記のスラリー状の溶液を混合し、通常は有機溶媒の沸点程度、例えば50～200℃に加熱・還流下で、バナジウムの全部または一部を4価に還元するとともに、リン化合物と反応させ、4価のバナジウム及びリンを含有する結晶性の酸化物粒子を得る。また、この場合、リン化合物を添加する前に予め加熱・還流下を行い、バナジウムの還元をある程度行った後で、リン化合物を添加し、さらに再度、加熱・還流する方法も可能である。触媒前駆体の形成に必要な加熱・還流時間は、通常0.5～20時間、好ましくは2～10時間である。

【0016】上記の原料を得られる酸化物粒子は、必ずしも結晶性は良好ではないが、リン酸水素バナジル・1/2水塩を少なくとも一部に含有する。得られた粒子は、蒸発乾固、噴霧乾燥、遠心分離、濾過等の固液分離の一般的手法により触媒前駆体として取り出すことができる。第二に、バナジウムアルコキシドの加水分解前にリン化合物を添加して、バナジウムアルコキシドの加水分解と、バナジウムの還元、さらに、リン化合物と反応の反応を並行して行わせる態様について以下に説明する。

【0017】この場合、バナジウムアルコキシドを、リン化合物を含む有機溶媒溶液中に添加し、得られたスラリー状の溶液を混合し、通常は有機溶媒の沸点程度、例えば50～200℃に加熱・還流下で、バナジウムの全部または一部を4価に還元する。以上の反応の間の適当な時期に、バナジウムアルコキシドの加水分解に必要な量の水を反応液に加えることにより、リン化合物と反応させ、4価のバナジウム及びリンを含有する結晶性の酸化物粒子を得る。触媒前駆体の形成に必要な加熱・還流時間は、通常0.5～20時間、好ましくは2～10時間であり、水の添加時期は、還流開始から0～2時間の間が望ましい。また、加水分解のために添加する水の量は、バナジウムアルコキシド1モルに対し、通常、0.5～20モル、好ましくは1～5モルである。

【0018】以上の方法で得られた酸化物粒子は、本発明の前記の第一の態様の場合と同様に固液分離の一般的手法により固体として取り出すことができる。さらに、本発明では、以上の触媒前駆体生成工程において、他の金属元素含有化合物を助触媒成分として添加することにより、触媒の有効な修飾を行うことが可能である。用いられる金属元素として好適なものとしては、クロム、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛、ルテニウム及びジルコニウムよりなる群から選ばれる一種あるいは二種以上の金属元素が挙げられ、これらの金属元素の硝酸塩、塩化物、硫酸塩、有機酸塩等を、反応の最初から、または、リン化合物を添加した後に添加することにより触媒の有効な修飾を行うことができる。これらの金属元素の添加量は、バナジウム1モルに対し、通常0.001～0.

30モル、好ましくは0.02～0.10モルである。

【0019】以上述べた方法で得たバナジウムーリン酸化物含有触媒前駆体は、通常は、最終的に、通常300～700℃で焼成することにより活性化させ、前駆体酸化物の少なくとも一部をピロリン酸ジバナジルに転換させて触媒として使用する。この焼成条件の例としては、窒素雰囲気や窒素と空気を適当な割合で混合した雰囲気、あるいは反応ガス雰囲気での加熱が挙げられる。

【0020】また、本発明の酸化物触媒の前駆体は、そのままバインダー成分あるいは担体成分と混合し、乾燥、加熱活性化するか、あるいは、前駆体を予め加熱して活性化後でバインダー成分あるいは担体成分と混合し、乾燥するなどした後、反応器の形態により必要に応じて成型し、工業的な触媒とする。以上の触媒は、炭化水素又はカルボン酸の部分酸化反応、特にn-ブタン、1-ブテン、2-ブテン、1,3-ブタジエン、ベンゼン等の炭素数4以上の炭化水素の気相酸化による無水マレイン酸の製造に好適に利用される。炭化水素原料として特に経済的に有利なのはn-ブタン及びブテンであり、これらは天然ガスからの分離、或いはナフサクラッキング生成物からの分離などによって容易に得ることができる。酸化反応の形式は流動床でも固定床でもよい。酸化剤としては空気あるいは分子状酸素含有ガスが用いられる。原料炭化水素は通常0.1～10容量%、好ましくは1～5容量%、酸素濃度は10～30容量%で行われる。反応温度は通常300～550℃、好ましくは350～500℃であり、反応圧力は、通常、常圧もしくは0.05～10kg/cm²Gの加圧下で行われる。

【0021】

【作用】本発明では、有機溶媒中、還元剤存在下で、5価のバナジウム化合物とリン化合物とを反応させてバナジウムーリン酸化物有触媒前駆体を生成させるにあたり、5価のバナジウム化合物原料としてバナジウムアルコキシドを用いる。そして、該バナジウムアルコキシドを加水分解して生成する五酸化バナジウムの水和ゲル状物とリン化合物とを反応させる点に最大の特徴がある。

【0022】五酸化バナジウムの水和ゲル状物とリン化合物との反応では、その反応条件を、適宜、選択することにより、従来、公知の方法と比較して、得られる触媒前駆体の大きさ、形状、あるいは触媒とした際の反応性などをより容易に制御することができる。例えば、バナジウムアルコキシドを酸存在下で加水分解すると小粒径の触媒前駆体を得られやすく、また、塩基存在下で加水分解すると大粒径の触媒前駆体を得られやすく、更にバナジウムの還元条件を強めると小粒径の触媒前駆体を得られやすい。

【0023】以上のように、本発明において得られる触媒前駆体の大きさ、形状などが容易に制御できる理由は必ずしも明確ではないが、以下のようなことが推定され

10

20

30

40

50

る。従来、5価のバナジウム化合物原料として使用されているものは、主に五酸化バナジウムである。五酸化バナジウムは、一般に結晶性が高いこと、また、リン酸などのリン化合物とは室温では全く反応せず、充分に加熱してようやく反応することなどを考慮すると、その反応性は高いとはいえない。従って、反応条件による生成触媒前駆体の形状などへの影響は大きくないものと考えられる。

【0024】一方、バナジウムアルコキシドを加水分解して生成する五酸化バナジウムの水和ゲル状物は、多くの場合、非結晶質と推定され、結晶性の五酸化バナジウムそのものと比較すると、その表面での反応性が高く、反応条件による生成触媒前駆体の形状などへの影響を受けやすい状態にあるものと推定される。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明の態様を具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。また、表1中の触媒前駆体の平均径は、触媒前駆体を水中に分散した後、レーザー散乱型の粒子径分布測定計で測定したもので、走査電子顕微鏡写真から得られる値と概略対応している。

【0026】実施例1

バナジウム-n-ブトキシド30gを300ml三ツ口フラスコに取り、150mlのイソブタノールを溶媒として加えた。ここに3.48gの水を溶かしたイソブタノール溶液をゆっくり滴下すると、アルコキシドが加水分解され、黄色沈澱が生成した。その後14.5gの85%リン酸を加え、攪拌しながら加熱し、還流を続けると青色の固形物が得られた。6時間、加熱・還流を行った後、冷却、濾過して、触媒前駆体Aを得た。触媒前駆体Aは、図1及び図2に示すような大きさ、形状を有していた。

【0027】実施例2

バナジウム-n-ブトキシドの代わりにバナジウムエトキシド21.2gを用いたこと以外は実施例1と同様にして触媒前駆体Bを得た。触媒前駆体Bは、図3及び図4に示すような大きさ、形状を有していた。

【0028】実施例3

五酸化バナジウム18.2gに、n-プロパノール60mlとトルエン60mlを加え、90℃に加熱して生成水を共沸除去し、バナジウムプロポキシドを合成した。このとき、五酸化バナジウムの約60%がバナジウムプロポキシドに返還されていた。かかる合成液にイソブタノール70mlを加え、さらに水7.2mlを加えて加水分解を行ったところ、ゲル状の沈澱が生成した。その後、イソブタノール200ml、100%リン酸23.8gを加え、攪拌しながら加熱し、還流を続けると青色の固形物が得られた。10時間加熱・還流を行った後、冷却、濾過して、触媒前駆体Cを得た。触媒前駆体C

は、図8に示すような大きさ、形状を有していた。

【0029】比較例1

五酸化バナジウム18.2g、85%リン酸27.7gをイソブタノール200mlに加えた。該溶液につき、加熱・還流を6時間行った後、得られた青色の固形物を濾過分離して触媒前駆物質Dを得た。触媒前駆物質Dは、図5に示すような大きさ、形状を有していた。アルコキシドを出発原料とした場合に較べて粒径は大きくなり、また形状そのものにも差異が現れている。

【0030】実施例4

溶媒としてn-プロパノール100mlを用い、さらに還元剤としてベンジルアルコール56.6gを加えたこと以外は実施例1と同様の手順で調製を行い、触媒前駆体Eを得た。触媒前駆体Eは、図6に示すような大きさ、形状を有していた。

【0031】実施例5

バナジウム-n-ブトキシド30gを300ml三ツ口フラスコに取り、150mlのイソブタノールを溶媒として加え、昇温した。還流温度に達した後、14.5gの85%リン酸、3.48gの水を溶かしたイソブタノール溶液を順に加えた。そのまま還流を続けると青色の固形物が得られた。6時間、加熱・還流を行った後、冷却、濾過して、触媒前駆体Fを得た。

【0032】実施例6

水/ブタノール溶液を添加する際に、希塩酸でそのpHを1に調整したこと以外は実施例1と同様にして調製を行い、触媒前駆体Gを得た。

実施例7

水/ブタノール溶液を添加する際に、希アンモニア水でそのpHを9に調整したこと以外は実施例1と同様にして調製を行い、触媒前駆体Hを得た。

【0033】実施例8

バナジウム-n-ブトキシド30gに、150mlのノルマルプロパノールを溶媒として加えた。ここに3.48gの水を溶かしたn-プロパノール溶液をゆっくり滴下してアルコキシドを加水分解した。14.5gの85%リン酸、11.3gのベンジルアルコール、1.49gの塩化第二鉄（六水塩）を加え、攪拌しながら昇温し、還流を続けると青色の固形物が得られた。6時間、加熱・還流を行った後、冷却、濾過して、触媒前駆体Iを得た。触媒前駆体Iは図7に示すような大きさ、形状を有していた。

【0034】反応例1

実施例1～8及び比較例1で得られた触媒前駆体を用いてn-ブタンの気相接触酸化を行った。触媒前駆体を窒素雰囲気下約600℃で焼成して鈍剤に成型した後24～60meshに粉碎し、GHSV 1000hr⁻¹の条件で反応を行った。分析はオンライン接続したガスクロマトグラフによって行った。最高無水マレイン酸収率及びそれを与える最適反応温度/最適転化率を求めた。

結果を表-1にまとめて示した。

【表1】

【0035】

表-1

触媒前駆物質	平均粒子径 (μm)	最適温度 ($^{\circ}\text{C}$)	最適転化率(%)	最高収率(%)
A	3.9	408	88.3	55.1
B	1.8	410	89.1	56.0
C	2.6	434	88.2	56.1
D	11.3	458	86.6	49.1
E	0.7	428	86.7	53.0
F	12.9	424	88.0	56.7
G	2.5	402	90.0	57.7
H	4.2	450	85.2	53.2
I	5.0	386	88.6	56.1

【0036】

【発明の効果】本発明方法によれば、良好な反応活性あるいは機械強度などを与えるような触媒の形状の設計が可能となる。具体的には、従来の触媒の製造法においては、バナジウム-リン酸化物触媒前駆体を製造の後、かかる酸化物をペレット成形する際、あるいは噴霧乾燥のためのスラリー形成の際などにおいて、粉碎などの物理的な手法で酸化物の粒径を調整する必要があったが、本発明方法によればこの粉碎工程を省略することもでき、

30

【0037】本発明で製造されるバナジウム-リン酸化物触媒前駆体より得られる触媒は、飽和および不飽和の炭化水素およびカルボン酸類の部分酸化、例えば、*n*-ブタン、1-ブテン、2-ブテン、1,3-ブタジエン、ベンゼン等の炭素数4以上の炭化水素からの無水マレイン酸の製造、イソブタンからのブテン、メタクリル酸等の製造、プロパンからのアクリル酸、アクロレイン等の製造、イソ酪酸からのメタクリル酸の製造などに好

適に使用し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた触媒前駆体Aの粒子構造を示す写真である（倍率6000倍）。

【図2】実施例1で得られた触媒前駆体Aの結晶粒子一個の形状を示す模式図である。

【図3】実施例2で得られた触媒前駆体Bの粒子構造を示す写真である（倍率6000倍）。

【図4】実施例2で得られた触媒前駆体Bの結晶粒子一個の形状を示す模式図である。

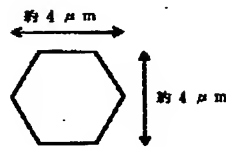
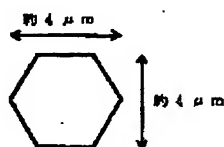
【図5】比較例1で得られた触媒前駆体Dの粒子構造を示す写真である（倍率6000倍）。

【図6】実施例4で得られた触媒前駆体Eの粒子構造を示す写真である（倍率6000倍）。

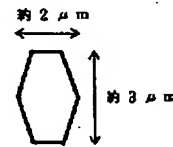
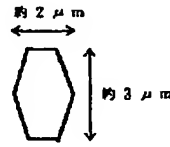
【図7】実施例8で得られた触媒前駆体Iの粒子構造を示す写真である（倍率6000倍）。

【図8】実施例3で得られた触媒前駆体Cの粒子構造を示す写真である（倍率6000倍）。

【図2】

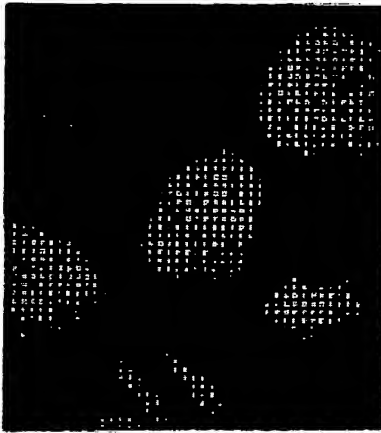


【図4】



【図 1】

図面代用写真 (カラー)



カラー写真

【図 3】

図面代用写真 (カラー)



40 μm

カラー写真

【図 8】

図面代用写真 (カラー)



40 μm

カラー写真

【図 5】

図面代用写真 (カラー)



6.0 μm

カラー写真

【図 6】

図面代用写真 (カラー)

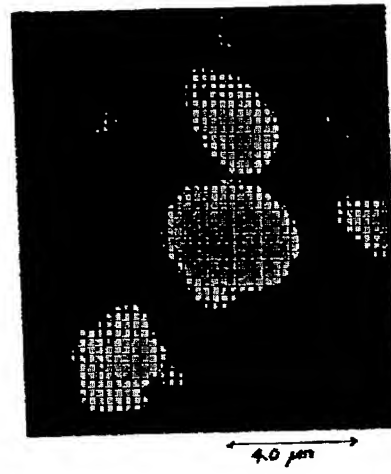


40 μm

カラー写真

【図 7】

図面代用写真(カラー)



カラー写真

【手続補正書】

【提出日】平成 6 年 4 月 2 8 日

【手続補正 1】

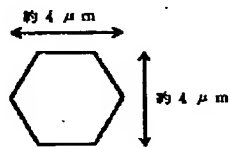
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

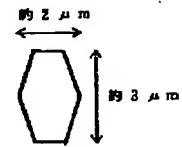
【補正方法】変更

【補正内容】

【図 2】



【図 4】



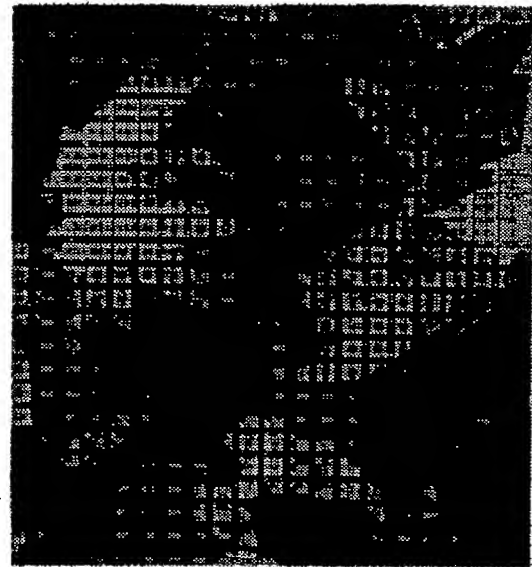
【図1】

図面代用写真

 $4.0 \mu m$

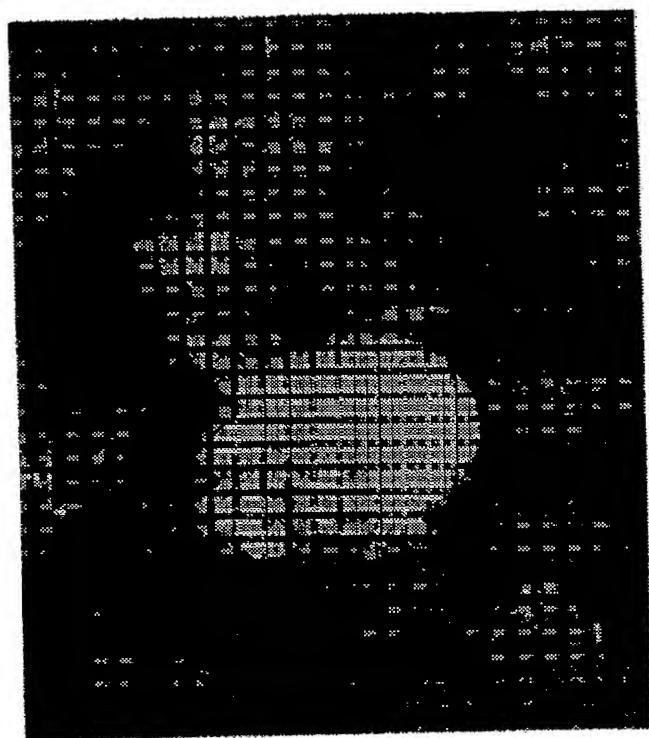
【図8】

図面代用写真

 $4.0 \mu m$

【図 3】

図面代用写真



4.0 μm

【図 5】

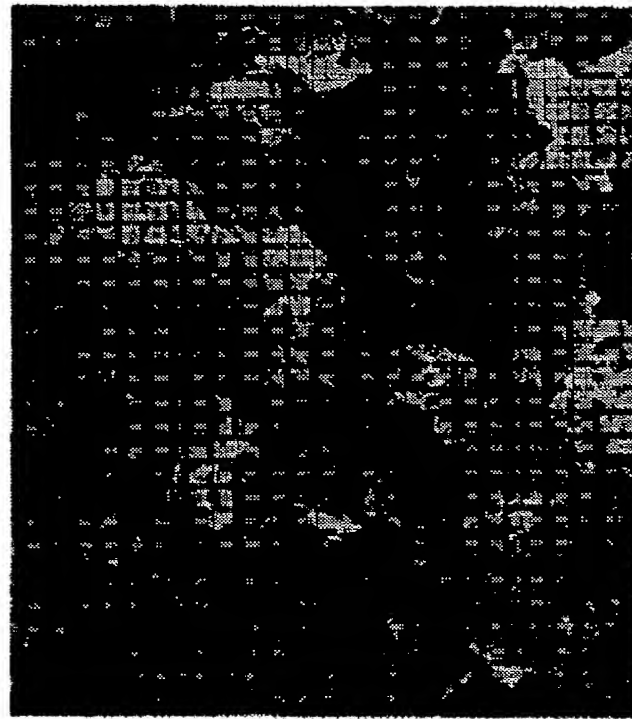
図面代用写真



6.0 μm

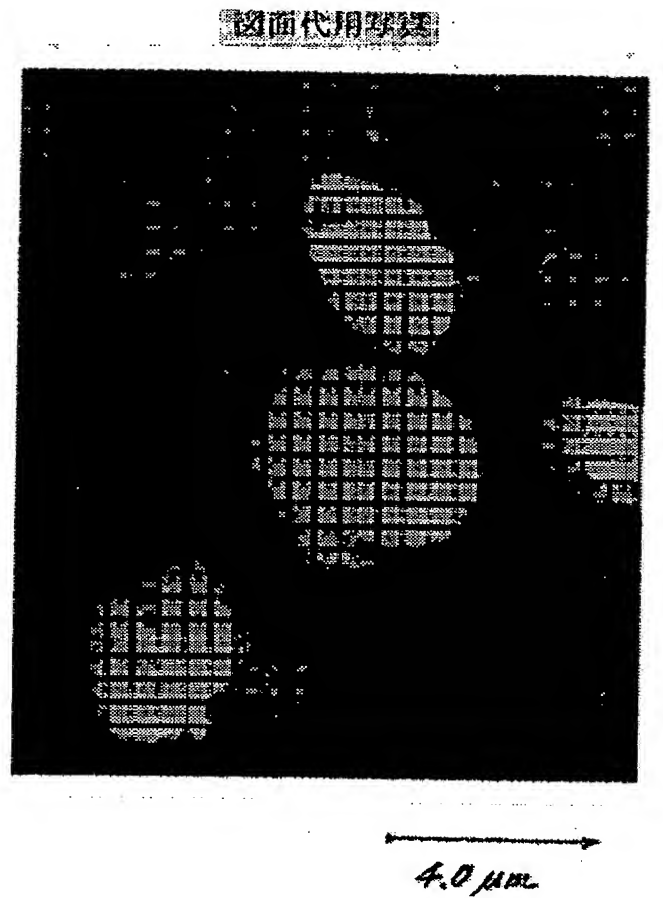
【図6】

図面代用写真



4.0 μm

【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 ますみ
神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

